

⑫ 公開特許公報(A) 平3-181321

⑤ Int. Cl.⁵

B 01 D 53/36
B 01 J 29/10
29/16
29/30
29/36

識別記号

1 0 2 C
A
A
A
A

庁内整理番号

8616-4D
6750-4G
6750-4G
6750-4G
6750-4G

④ 公開 平成3年(1991)8月7日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑥ 発明の名称 燃焼排ガス中の窒素酸化物除去法

⑦ 特 願 平1-319228

⑧ 出 願 平1(1989)12月8日

⑨ 発 明 者 勝 田 辰 陸 千葉県松戸市常盤平3-5-3
⑩ 発 明 者 熊 谷 幹 郎 千葉県柏市松葉町4-7-5-204
⑪ 発 明 者 田 村 孝 章 東京都三鷹市北野2-5-7
⑫ 出 願 人 財団法人産業創造研究 東京都中央区新川2丁目1番7号
所
⑬ 代 理 人 弁理士 石 井 陽 一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

燃焼排ガス中の窒素酸化物除去法

2. 特許請求の範囲

(1) 酸素および水素を含有する燃焼排ガスを、水素化したゼオライト触媒、またはこの水素化したゼオライト触媒に銅、亜鉛、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトまたはニッケルからなる群から選択された金属の1種または2種以上を担持した触媒に、有機化合物の共存下で接触させることを特徴とする燃焼排ガス中の窒素酸化物除去法。

(2) 前記ゼオライト触媒は、シリカ/アルミナ比が5以上の組成のゼオライトからなる請求項1記載の燃焼排ガス中の窒素酸化物除去法。

(3) 前記ゼオライト触媒は、Y型ゼオライト、L型ゼオライト、オフレタイト・エリオナイト混晶型ゼオライト、フェリエライト型ゼオライトまたはZSM-5型ゼオライトからなる請求項1または2記載の燃焼排ガス中の窒素酸化物除去法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、燃焼排ガスのうち、特にディーゼルエンジン排ガス中のように窒素酸化物(以下「NOx」と呼ぶ)のほかに過剰な酸素および水分を含有しているガスを有機化合物の共存下で触媒に接触させ、排ガス中のNOxの大部分を無害の窒素ガスに変換する方法に関する。

【従来技術とその問題点】

従来の排ガス中のNOx除去法としては、ボイラー排ガスに対してはV₂O₅-TiO₂触媒と還元剤としてのアンモニアガスを用いる選択的還元法が実用化されており、またガソリンエンジンの排ガスに対しては空気/燃料比の調節により酸素濃度を制御し、三元触媒を用いてNOx、一酸化炭素および炭化水素を同時に除去する方法が実用化されている(船曳、山田、「自動車排ガス触媒」実用触媒の学理的基礎研究会 要旨集、触媒学会P15~20, 1989)。しかしながら前者においては、酸素過剰下の排ガスでも有効であ

る長所はあるが、還元剤としてアンモニアガスが必須であり、特殊の用途には有効であるが一般的な用途には使用しにくい。特に、圧縮点火方式のディーゼルエンジンを搭載する自動車や一般の定置式小型ボイラー等には実用しにくい。また、後者の三元触媒方式は酸素過剰下では無効であり、ディーゼルエンジンの排ガス等には実用化できない。

そのために、たとえば昭和63年特許願第299622号に記載されているように、水素化モルデナイトや水素化クリノプチロライトにニッケル、銅、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ロージウム、パラジウム、白金、バナジウムまたはモリブデン等の金属元素を担持した触媒と排ガスを有機化合物の共存下で接触させることを特徴とするNO_x除去法が提案されている。このNO_x除去法は、過剰な酸素が共存する排ガスにも適用可能であり、しかも還元剤として燃料炭化水素を使用し得るという大きな特徴を有する。しかし、ここで触媒として用いられているゼオライトの大部分は

有機化合物の共存下に窒素化合物を含む排ガスと接触させることにより、たとえ排ガスが多量の酸素を含有していても窒素酸化物を選択的に除去することができる。

【発明の構成】

ゼオライトの水素化の方法としては、ゼオライトをくり返し硫酸で洗い、ゼオライト中の交換可能な陽イオンを水素イオンで置き換える方法、またはゼオライトをアンモニウムイオン含有水でくり返し洗い、ゼオライト中の陽イオンをアンモニウムイオンで置換した後、加熱焼成によりアンモニアを揮散させ水素化する方法があるが、本発明ではいずれの方法でも有効である。

本発明では、水素化したゼオライトを用いることが最も重要な特徴の一つであり、後述の実施例1と対照例1の比較から明らかなように、ゼオライトを水素化しない場合にはNO_xの除去はほとんど起こらない。本発明に用いるゼオライトとしては、水素化したゼオライトならばゼオライトの種類を問わず何れのものでも用いることができる。

天然産のものに限られているため、成型加工が困難であり、組成が必ずしも均一ではない、などの不都合な点があった。

【発明の概要】

本発明の目的は、これらの不都合な点を克服し、自在な成型加工が可能で、組成が均一であり、しかもより高い脱硝率を示し得るNO_x除去法を提案することである。

本発明のこうした目的は、触媒として水素化されたゼオライトそのものか、またはそれを担体としてニッケル、銅、マンガン、クロム、コバルト、鉄、亜鉛またはバナジウムのうち一種類または二種類の金属元素を担持した触媒を用いることにより達成される。すなわち、本発明の要点は、触媒または触媒担体として水素化したゼオライトならばゼオライトの種類を問わず何れのものでも使用できることを発見した点にあり、これによって種々の性質を持つ合成ゼオライトの使用が可能となり、自在な成型加工が可能で均一な組成の触媒を合成できるようになった。そして、この触媒を有

しかしながら、一般にゼオライトの耐酸性はゼオライトの組成の指標であるシリカ／アルミナ比に依存し、この値の小さいゼオライトは耐酸性が劣ると言われており、また水素化したゼオライトには、固体酸性、疎水性などの性質があるが、これらの性質はシリカ／アルミナ比に依存することが知られている（触媒講座10、触媒各論、触媒学会編、講談社 1986年）。したがって、これらを担体とする触媒の性質はシリカ／アルミナ比によって大きく変わると予想された。本発明者らは、多数のゼオライトを試験した結果、実施例1および実施例2に示すように、シリカ／アルミナ比が概ね5以上のゼオライトを水素化したものは本発明の触媒として好ましいことを見出した。さらに、同実施例に明らかなように、シリカ／アルミナ比が概ね10以上のゼオライトを用いれば活性をさらに高めることができる。

水素化ゼオライト触媒として、たとえばY型、L型、オフレタイト・エリオナイト混晶型、モルデナイト型、フェリエライト型、ZSM-5型な

どの合成ゼオライトを水素化したものを用いることができるが、本発明の対象はこれらに限定されるわけではない。本発明によれば、触媒として種々の合成ゼオライトが使用できるので、天然ゼオライトに比べて自由な形状に成型することが容易である。また、本発明の方法によれば、三元触媒の場合と異なり排ガス中の酸素濃度の大小にかかわらず、窒素酸化物を選択的に除去し得ることは実施例で明かである。還元剤として用いる有機化合物としては炭化水素類、アルコール、ケトン、エーテル等のすべてが有効であり、アンモニアによる既知の選択還元方法にくらべてはるかに広範囲に使用可能である。

金属元素の担持は、たとえば、それらの塩類の水溶液に上記の方法で水素化したゼオライトを、固体／液体の体積比1：3の割合で加えて2時間攪拌し、液を分離して乾燥、焼成することにより行うことができる。このようにして調製した触媒の金属担持量は平均6％程度である。

【実施例】

ら引いたものとした。

以下、実施例と対照例を示す。

実施例1：水素化ゼオライト触媒によるNO_x除去（表-1）

水素化ゼオライト触媒のNO_x除去率を表-1に示す。触媒温度は400℃、模擬排ガス流量は毎分210cc（ガス空間速度SV=2500hr⁻¹）である。ゼオライトのシリカ／アルミナ比が10以下では、NO_x除去率は低い、シリカ／アルミナ比が12以上では、その除去率は30％以上である。この結果から、水素化したゼオライトのみでもシリカ／アルミナ比が概ね10以上であれば還元剤としての有機化合物を添加することにより過剰な酸素を含む排ガス中のNO_xを除去し得ることがわかる。

実施例2：金属担持水素化ゼオライト触媒によるNO_x除去（表-2）

水素化したゼオライトにニッケル、銅、マンガン、クロム、コバルト、亜鉛、鉄またはバナジウムのうち一種類または二種類の元素を担持した金

以下の実施例においては、Y型、L型、オフレタイト・エリオナイト混晶型、モルデナイト型、フェリエライト型、ZSM-5型の各々の合成ゼオライトは東ソー興製のTSMシリーズの合成ゼオライトを使用した。これらのゼオライトを4N塩酸中に100℃で4時間浸漬後十分に水洗、乾燥し、水素化した。

触媒活性試験は水素化ゼオライトまたはこれに金属元素を担持した触媒を加圧成型した上で粉碎し、ふるいで10～20メッシュの粒径範囲に揃えたもの5cdを内径10mmのステンレス製反応管に充填して行った。模擬排ガスとしては、容積比NO 0.15％、酸素10％、および水分7.3％を含み、アルゴンガスをバランスガスとした混合ガスを用いた。また、還元剤としての有機化合物はプロパンを使用し、NO_x濃度の4～5倍（モル比）になるように添加した。模擬ガス中のNO_xの測定は化学発光法によって行った。NO_xの除去率は、触媒層出口ガス中のNO_x濃度の値を入口ガス中の値で割ったパーセント値を100％か

属担持触媒のNO_x除去率を表-2に示す。試験条件は実施例1と同様である。

水素化したゼオライトに金属元素を担持することにより、シリカ／アルミナ比が10以下でも亜鉛担持触媒を除いて、NO_xの除去率は20％以上であり、また、シリカ／アルミナ比が10以上の場合には、クロムおよび亜鉛の担持触媒を除いて、60％以上のNO_x除去率が得られている。このことから、水素化したゼオライトに金属元素を担持することにより、著しくNO_x除去率が向上することがわかる。

実施例3：空間速度による金属担持水素化ゼオライト触媒のNO_x除去への影響（表-3）

実施例2において、ほぼ100％のNO_x除去率を示した銅および銅-ニッケルの各触媒について空間速度の影響を見たところ、表-3に示した通りで、シリカ／アルミナ比が10以下のゼオライトに担持した触媒は、空間速度が8倍（SV=20000hr⁻¹）に増加しても、NO_x除去率

は50%以上を示し、シリカ/アルミナ比が10以上のゼオライトに担持した触媒では、同一空間速度において、NO_x除去率は90%以上を示した。

実施例4：脱硝反応生成物の確認（表-2、3）

除去されたNO_xの反応後の化学形態として窒素、亜酸化窒素（N₂O）および硝酸が考えられるので、これらの分析を行った。模擬ガスはアルゴンをバランスガスとしているので、窒素生成量の測定値からNO_xの窒素への転換率を求めることができる。窒素および亜酸化窒素の測定はガスクロマトグラフにより行い、その確認は、アルゴンをバランスガスとした純窒素および純亜酸化窒素の標準ガスを用いて同定した。また、硝酸は触媒層出口ガスを冷却し、回収した水溶液を水酸化ナトリウムで適定して求めた。その結果、亜酸化窒素および硝酸は検出下限以下であり、これらの物質の生成は認められず、そのほとんどは窒素ガスであった。

NO_xの窒素ガスへの転換率は、除去された

NO_x濃度2モルから1モルの窒素ガスが生成されると仮定し、窒素の測定値の2倍量を除去されたNO_x量で割った値のパーセント値とした。求めた結果は表-1、2に示した通りで、本発明の金属担持触媒は除去したNO_xのほぼ100%を無害の窒素ガスに変換する。

対照例1 水素化しないゼオライトによるNO_x除去（表-4）

実施例：1と同一の種類のゼオライトを水素化せず、直接そのものを加圧成型し、10～20メッシュに整粒したものを用いた。試験条件は実施例1と同様である。得られた除去率は表-4に示す通りで、NO_xの除去はほとんど起こらなかった。

対照例2 有機化合物を添加しないときの水素化ゼオライト触媒によるNO_x除去（表-4）

実施例1と同一の種類の水素化したゼオライトを用い、還元剤としての有機化合物を添加せず、他の条件は実施例1と同一の試験を行った。この

ときのNO_x除去率は表-4に示す通りで、NO_x除去はほとんど起こらなかった。

対照例3 有機化合物を添加しないときの金属担持水素化ゼオライト触媒によるNO_x除去（表-4）

実施例2に用いた金属担持触媒を用いて対照例2と同様に還元剤としての有機化合物を添加しない試験を行った結果、すべての触媒のNO_x除去率は10%以下であった。そのうちニッケル担持触媒の例を表-4に示す。

表-1 水素化ゼオライト触媒によるNO_x除去

| ゼオライトの種類 | シリカ/アルミナ比 | NO _x 除去率 (%) |
|----------|-----------|-------------------------|
| Y型 | 5.9 | 0 |
| L型 | 6.2 | 0 |
| モルデナイト型 | 7.4 | 0 |
| フェリエライト型 | 10.2 | 1 |
| モルデナイト型 | 12.2 | 34.0 |
| フェリエライト型 | 14.9 | 35.0 |
| ZSM-5型 | 20.5 | 41.0 |
| | 40.0 | 40.0 |

表-2 金属担持水素化ゼオライト触媒によるNO_x除去

| 担持元素 | 担持種 | シリカ/アルミナ比 | NO _x 除去率 (%) | 窒素ガスへの転換率 (%) |
|-------|-----|-----------|-------------------------|---------------|
| 銅 | A | 5.9 | 100 | 100 |
| | B | 12.2 | 100 | 99 |
| | C | 14.9 | 100 | 100 |
| | D | 40.0 | 100 | 100 |
| バナジウム | A | 5.9 | 33.6 | 100 |
| | B | 12.2 | 86.8 | 100 |
| | C | 14.9 | 84.5 | 99 |
| | D | 40.0 | 86.2 | 99 |
| クロム | A | 5.9 | 29.7 | 97 |
| | B | 12.2 | 46.7 | 99 |
| | C | 14.9 | 42.7 | 99 |
| | D | 40.0 | 49.3 | 100 |
| マンガン | A | 5.9 | 81.1 | 100 |
| | B | 12.2 | 97.9 | 100 |
| | C | 14.9 | 89.2 | 99 |
| | D | 40.0 | 99.1 | 100 |
| コバルト | A | 5.9 | 20.7 | 98 |
| | B | 12.2 | 77.3 | 100 |
| | C | 14.9 | 88.4 | 97 |
| | D | 40.0 | 89.8 | 99 |
| ニッケル | A | 5.9 | 66.2 | 100 |
| | B | 12.2 | 99.8 | 100 |
| | C | 14.9 | 87.8 | 100 |
| | D | 40.0 | 99.9 | 100 |
| 亜鉛 | A | 5.9 | 13.7 | 97 |
| | B | 12.2 | 23.5 | 96 |
| | C | 14.9 | 22.3 | 95 |
| | D | 40.0 | 23.0 | 98 |
| 鉄 | A | 5.9 | 25.4 | 92 |
| | B | 12.2 | 66.5 | 100 |
| | C | 14.9 | 65.7 | 100 |
| | D | 40.0 | 68.3 | 97 |

担持種 A: Y型ゼオライト B: フェリエライト型ゼオライト
C: モルデナイト型ゼオライト D: ZSM-5型ゼオライト

表-3 空流速による金属担持水素化ゼオライト触媒のNOx除去への影響

| 担持元素 | 担体種 (シリカ/ アルミナ比) | 線速度(SV) (hr ⁻¹) | NOx除去率 (%) | 窒素ガスへの転換率 (%) |
|------------|------------------------|--------------------------------|---------------|------------------|
| 銅 | Y型 (5.9) | 5000 | 100 | 100 |
| | | 10000 | 96.2 | 100 |
| | | 15000 | 64.5 | 99 |
| | | 20000 | 51.6 | 98 |
| | フェリエライト型 (12.2) | 5000 | 100 | 100 |
| | | 10000 | 100 | 100 |
| | | 15000 | 100 | 100 |
| | | 20000 | 96.4 | 99 |
| | モルデナイト型 (14.9) | 5000 | 100 | 100 |
| | | 10000 | 100 | 100 |
| | | 15000 | 98.6 | 97 |
| | | 20000 | 87.3 | 98 |
| | ZSM-5型 (40.0) | 5000 | 100 | 100 |
| | | 10000 | 100 | 100 |
| | | 15000 | 100 | 98 |
| | | 20000 | 97.6 | 99 |
| 銅- ニッケル | Y型 (5.9) | 5000 | 100 | 96 |
| | | 10000 | 100 | 100 |
| | | 15000 | 92.5 | 100 |
| | | 20000 | 63.2 | 98 |
| | フェリエライト型 (12.2) | 5000 | 100 | 100 |
| | | 10000 | 100 | 97 |
| | | 15000 | 100 | 99 |
| | | 20000 | 93.2 | 100 |
| | モルデナイト型 (14.9) | 5000 | 100 | 100 |
| | | 10000 | 100 | 96 |
| | | 15000 | 100 | 100 |
| | | 20000 | 98.8 | 99 |
| | ZSM-5 (40.0) | 5000 | 100 | 100 |
| | | 10000 | 100 | 100 |
| | | 15000 | 100 | 95 |
| | | 20000 | 99.1 | 97 |

表-4 各対照例の試験結果

| 担体種 | シリカ/ アルミナ比 | NOx除去率(%) | | |
|-----|---------------|-----------|-------|-------|
| | | 対照例:1 | 対照例:2 | 対照例:3 |
| A | 5.9 | 0 | 0 | 3 |
| B | 12.2 | 1 | 7 | 0 |
| C | 14.9 | 0 | 0 | 4 |
| D | 40.0 | 2 | 5 | 9 |

担体種 A: Y型ゼオライト

B: フェリエライト型ゼオライト

C: モルデナイト型ゼオライト

D: ZSM-5型ゼオライト

対照例: 1 水素化しないゼオライトによるNOx除去

対照例: 2 有機化合物を添加しないときの水素化ゼオライト触媒によるNOx除去

対照例: 3 有機化合物を添加しないときのニッケル担持水素化ゼオライト触媒によるNOx除去

BEST AVAILABLE COPY